# (JP) 日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

# ⑩ 公開特許公報 (A)

昭57—164958

⑤ Int. Cl.³C 22 C 33/02

*י*∕י

識別記号

庁内整理番号 6441-4K ③公開 昭和57年(1982)10月9日 発明の数 2審査請求 有

(全 8 頁)

## 匈焼結髙合金鋼の製造方法

②特 願 昭56-36132

②出 願 昭56(1981)3月13日

仰発 明 者 石鉢豊明

東京都品川区二葉2丁目9番15 号古河電気工業株式会社中央研 究所内

⑫発 明 者 託間貴

東京都千代田区丸の内1丁目2 番1号関東電化工業株式会社内

⑪発 明 者 福家康矩

東京都大田区下丸子2丁目17番 10号冨士ダイス株式会社内 ⑫発 明 者 前田正幸

東京都大田区下丸子2丁目17番 10号富士ダイス株式会社内

⑪出 願 人 古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6

番1号

切出 願 人 関東電化工業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目2

番1号

⑪出 願 人 冨士ダイス株式会社

東京都大田区下丸子2丁目17番

10号

個代 理 人 弁理士 箕浦清

### 明 組 書

1. 発明の名称

焼給高合金鋼の製造方法

- 2. 特許請求の範囲
  - (1) マルテンサイト (1) マルテンサイト (1) マルテンサイト (1) である (1) である (1) である (1) を知いた (1) を知いた (1) を知いた (1) を知いた (1) を知いた (1) を引いた (1)
  - (2) 共選元と合金化を行なわせた合金粉に、炭素粉末、金属粉末又は/及び炭化物粉末を加え、これを混合粉砕して合金粉の組成及び粒

度を調整する特許請求の範囲第 1 項配載の機 結高合金鋼の製造方法。

- (4) 共運元と合金化を行なわせた合金粉に炭素 粉末、金属粉末又は/及び炭化物粉末を加え て組成を調整すると共に窒化物粉末を添加し、 これを混合粉砕して粒度を調整する特許請求

特別昭57-164958 (2)

の範囲第3項記載の焼結高合金鋼の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

1.

本発明は、マルテンサイト性鉄合金基質中に、 分散体として炭化物又は炭化物と蜜化物を均一 に分散させた組織を有する焼結高合金鋼の製造 方法に関するものである。

一般に通常の工具鋼や高速度鋼は溶解法によ り造られているが、溶解のままでは炭化物が羽 毛状組織となつて強度が劣るため、該組織を破 砕する目的で熱間加工を加えている。しかしな がらこの方法では炭化物の分散に方向性が生じ、 更には所望の形状に仕上げるまでの機械加工上 の労力及びこれによる材料損失が大きい欠点が ある。これに対し、粉末冶金的製造により一挙 に最終形状に仕上げることができれば、炭化物 を破砕するための熱間加工やその他の問題は解 梢する。しかるに粉末冶金的製造方法には種々 の問題があり、今だ斯界の要望に答えられる状 態にはなつていない。例えば、高速度側では焼 結可能な粉末が得られにくいところに原因があ

り、近年市場に出回つている焼結高速度鋼と呼 はれているものは、所定組成の合金辨謝を水叉 は不活性雰囲気中に噴霧することにより得られ た粉末(アトマイズ粉末)を金属容器につめて 真空にした後、高温で静水圧的に等方圧縮加工 した素材であり、粉末冶金の特徴である最終形 状の製品を一挙に造り出すものとは異なるもの である。しかも、アトマイズ粉末には最大1m 程度の粗い粒度のものが含まれ、硬くて靱件が 高いため、その破砕が困難なばかりか、焼給件 もない。

高合金鋼を粉末冶金により造るためには、合 金粉末が利用できることが前提となるため、従 来から合金粉末の製造について種々の試みが行 なわれてきた。前配アトマイズ粉末のように被 相から粉末を造る方法の外に、周相反応により 合金粉末を造る方法が知られている。

この方法の一つは、然るべき割合に配合した 各元素(純金属及び炭素)の粉末又は/及び炭 化物粉末の混合物を加熱して固相拡散により合

金化するものである。しかるに、各元素が他の 相手に間相拡散して行く温度がまちまちであり、 最も高い温度に合せると一部に放相を生じ、固 相反応のみでは合金化しない。また反応中に液 相が生ずると組織的に羽毛状炭化物を生じ、粉 末の破砕が困難となるばかりか、焼結性も着し く悪くなる。また他の方法の一つは、上記混合 物を高い同相反応温度のグループと、そうでな いグループに分け、前者については高い温度。 例えば1300℃で複炭化物を形成し、これを 後者のグループに混合して低い温度、例えば 1 2 2 0 ℃の温度で最終的な合金化のための固 相反応を行なわせるものである。しかるに、複 炭化物の生成反応において粉末が二次成長(擬 舞)を起し曷く、一旦成長するとその破砕が困 難となる。このためアルミナ粉末等を混合して 粉末の二次成長を防止しているが、反応後にア ルミナ粉末を除去しなければならず、大量生産 には適していない。またこの方法は、微細な金 属粉末を使用するところから着火等の問題があ

るばかりか、複炭化物と残りのグループとの合 金化反応に成型体の焼給反応を兼ねているが、 焼結温度と合金化温度では焼結温度の方が低い ため、焼箱温度に合せると合金化が不充分とな り、合金化温度に合せると必要以上にマトリッ クスの粒度が粗大化する欠点がある。勿論、両 反応を別々に行なうことも可能であるが、工程 が徒らに長くなり、不利となる。

本発明はこれに鑑み、前記従来方法の困難を 克服するため種々検討の結果、粉末冶金に利用 できる合金粉末の製造に成功し、これを基に成 型。焼結、等方圧縮の工程を一体化した高合金 鋼の製造方法を開発したものである。

本発明の一つは、マルテンサイト性鉄合金基 質中に、散細な炭化物を均一に分散させた組織 を有する焼結高合金鋼の製造において、金属酸 化物粉末と炭素粉末を用いて合金組成に配合し、 これに金属酸化物を CO として還元する炭素量 の約1mを粉末で加え、混合粉砕して平均粒度を 1月以下とした後、水素気流中で加熱し、水素

と炭素により酸化物を共忍元すると同時に合金化させて合金粉とし、この合金粉の組成及び粒度を調整し、これを成型、真空焼結後、不活性ガス中で等方圧縮してから熱処理によりマルテンサイト化することを特徴とするものである。

本発明が製造の対象とする合金は、W, Mo,

このようにして得られた合金粉は、合金基質中に細かい炭化物を分散した組織を有し、以後 炭化物を粉砕するための工程はいかなる意味に おいても必要としない。

また、上記所要量の炭素とは、最終的に合金 蒸質中に固溶する炭素素と炭化物形成のための 炭素質の和(有効炭素量)に、酸化物を CO と して還元するのに要する理論値の約~を加えた

Cr, V, Ti, Nb, Taの2種以上を全体で5 ~ 60% (重量%、以下同じ)、Cを0.5~5 %。 N を 2 % 以下、残 Fe 及び不可避不鈍物を含 み、実質的にマルテンサイト性飲合金蒸賀中に 金属炭化物又は金属炭化物と窒化物を均一且つ 微細に分散せしめた焼結性高合金で、例えば、 JI8 分類の SKD, SKH 材を包含するが、これら に限定されない。以下本発明の詳細を説明する 先ず本発明の基になる合金粉は、窒化物をの ぞく合金の金属成分に対応する酸化物粉末に、 所要量の炭素粉末を混合して平均粒径1月以下 に粉砕し、これを充分な水素供給下で1000 ±100℃の温度に加熱保持して、水素と炭素 により酸化物粉末の共選元(同時選元)反応と 周相拡散による合金化反応を行なわせることに より得られる。

出発点となる粉末に、合金成分の金属電化物を除く金属成分として酸化物を用いた利点は、はじめの粉砕が容易になり、粉砕過程で酸化が進行する恐れがなく、以後の炭素量制御が容易

更に群しくいうと、このようにして決めた必要 炭素量も制御不能の要因によつて狭い範囲内で変動し、 偶発的に炭素不足 側にずれたときは 合金成分の有効炭素量を消費する。 通常は消費し尽す前に運元が終る。 運元が終らないときは、水素供給条件、 加熱条件等をかえてみる必要がある。これに対し、 炭素過剰側にずれたときは、酸化物を添加し、再び水素気流中で加熱して過

剰炭素をのぞかなければならず、工程としても 無駄となる上、焼結体の最終特性を損なうので 好ましくない。従つて、遠元炭素量は有効炭素 量を大巾に消費しない程度のやや不足側におさ えるのがよい。遠元は残存酸素量が1%以下に なつていれば充分である。遠元が終つた時点で 残存有効炭素量を残存酸素量を測定し、不足炭 素量を加えて補正する。

このようにして組成を調整した合金粉は、必

一の一つであるナフタリンは成型体に強度を与えないが、昇華し易く、排気系に入つてももなれなく、特別の脱パインダー工程を必要合になり、成型体に強度が求められないを合種にいれる。ナフタリンといっては、上記にはといっては、大力にはないのである。というない。一般にはいっているというにはない。一般に対しているというにはない。他のである。というないできる。

また焼結工程において昇温中、900~11000 での設度で設案の炭素温元に間は加熱速度を選べるの脱ガスがみられるから、この間は加熱速度を選べし、必要に応じて定温に暫時保持し、脱ガスが完全に終了したことを確認してから焼給量に入る。焼結温度は合金組成、焼結離は物を度が成長するようになる。従つて、焼給温度は焼

要な結合材を加えて圧粉成型した後、酸化と炭 素量の変動防止のため 5 × 1 0<sup>-3</sup> ma Hg 以下の真 空中で焼結する。非酸化性雰囲気、例えばアル ゴン中でも酸化は防止できるが、成型体の脱ガ スが不充分となり良品は得られず、水素中では 炭素量を変動させる。成型体は通常 5 %以下の パインダーを含むもので、このパインダーによ つて製品の固容する最終炭素量が影響を受けた いように注意する必要がある。パインダーの一 つであるパラフィンは、成型体に強度を与える 意味で望ましいものであるが、脱パラフィンが 不完全なままで焼結に入ると浸炭の原因になり 易い。成型体の脱パラフィンは400℃前後で 進行するから、不活性ガス又は還元性雰囲気中 で充分なガスを供給し、パラフィンガスが成型 体の回りに停留しないように配慮する。更に望 ましくは真空中で脱パラフィンを行なうことで ある。脱パラフィン工程は焼結工程と別個に行 なつても差支えないが、焼結工程の前段階とし て一工程で行なうこともできる。またパインタ

前時間を勘案して極力低くおさえることが望ま しい。焼給温度は共遠元温度よりは高く。一般 に敵点下30~70℃に存在する。

このようにして2月)がオーステナいない。 他的(粒径1~2月)がオーステナいるなり、 を受けるがオースでは、できるで、 を受けるが、ないものののでは、ないもののでで、 を対した、できるでで、ないないでは、ないで、 を対したが、ないないでで、 を対しているが、は、ないで、 を対しているが、は、、 とこれをできない、 ののでは、、 とこれをできないで、 を対しているが、は、 とこれをできない、 ののでは、、 とこれをできないで、 ののでは、、 とこれをできないで、 ののでは、 のの

本発明では、このようにして形成した統結体 をアルゴン等の高温高圧の不活性ガス中で等方

特開昭57-164958 (5)

圧縮する。この等方圧縮により焼結体は100 %の高密度化になる。高密度化が可能であるためには、前配焼給により焼結体中の空隙が閉じている砂膜があるが、経験的に密度が95%以上であれば閉じていると考えてよい。従つてよりに避免性なら、世紀、計算を表に、1000 等方圧縮における圧縮温度と圧縮度とは相様ので、一方のでの温度では1000 気に、1100での温度では1000 気に、1100での温度では1000 気に、1100での温度では1000 気に、1100での温度では1000 気に、1100での温度では1000 気に、1100での温度では1000 気に、1100での温度では1000 気に、1100での温度では1000 気に、1100での温度では1000 して、1100での温度では1000 して、1100での温度では1000 して、1100での温度では1000 して、1100の外別は、特に抗折力をたかめる点に ある。

このようにして得られた焼結高合金は、オーステナイト基質に炭化物又は炭化物と窒化物が 均一に分散した組織を有するもので、焼入れに よりオーステナイト基質をマルテンテイト化し、 焼戻しによつて残留オーステナイトの消失とマ ルテンサイトの安定化をはかることにより、機 被的性質を一層向上せしめることができる。熱

酸素量は 0.8 %であつた。尚、このときの炉容 積は 4 2 ℓで度方体型である。

この粉末にC 0.6%、パラフィン4%を添加してアルコール中で軽いポールミルを行ない、乾燥後、圧粉成型(圧力 1 1/cd)し、幅 5 mm、長さ 1 0 mm、厚さ 3 0 mmの試験用成型体を造り、真空中で脱パラフィンと焼結を行なつた。昇程で脱パラフィンと焼結を行なつた。昇程で脱パラフィンと焼結を行なつた真空度が起つて真で脱パラフィンの間での間で吸水が低下し、回復後 9 0 0 ~ 1,100 での間で吸水で変圧が低下した。この真空度の低下の砂点である。この脱ガスが 2 0 分で終了したところで温度を 1,2 4 0 でにあげ、 1 時間保持したところで温度を 1,2 4 0 でにあげ、 1 時間保持して 5 統 2 0 分 では 1 2 / cd (対路解析比 9 6.0%)であった。

次に、この焼結体を 1,150℃、1150 気圧の 高温高圧アルゴン中で 4 0 分間等方圧縮を行な つた。その結果、比重は 8.2 4 となり、焼結体 中の空稼が完全に潰れた焼結高合金鋼が得られ 処理条件は合金組成に対応して通常とられるも のに単じればよい。

以下本発明を実施例について説明する。 実施例(1)

SKH 5 7 相当 ( 1 0 % W - 3.5 % Mo - 4 % Cr - 3.5 % V - 1 0 % Co - 1.2 5 % C - 残部 Fe、
Mn + 8i + P ≤ 0.7 % ) の統結高合金網を製造した。

先ず合金粉を造るため、WO』1.261 な,MoO』0.525 な,Cr₂O』0.585 な,V₂O』0.515 な,CoO 1.271 な,Pe₂O』(不純物として Mn,8i,Pを含む)9.687 なを粒径 5 μ以下の粉末として配合し、これに C 1.6 なを添加して混合破砕し、粒径を 1 μ以下とした。これをパインダーを用いることなくペレットに成形して、十分な水素の供給下(0.5 ℓ/分)で5 ℃/分の割合いで1000 での温度まで加熱し、3時間保持して選元した。得られた粉末を X - 練,BPMA分析にかけて調べたところ、合金化していることが確認された。また残存炭素量は1.3%、残存

た。これに通常の無処理(1200℃×2分,空 冷焼入れ、560℃×60分×3回,空冷焼戻し) を加えて硬度と抗折力を測定したところ、硬度 は67 HRC、抗折力は493 kp/kml(抗折試験品 寸法・厚さ4mm,巾8mm,長さ20mm)であっ た。これに対し、等方圧縮処理を省略し同じる7 HRCを示し 処理をした試片は、硬度は同じ67 HRCを示し たのに対し、抗折力は271 kp/kmlにしかならな かった。このことから等方圧縮処理が大事であ ることが判る。

一方、通常の溶解によって得られる 8KH 5 7 の標準値は硬度 6 5 HRC 、抗折力 2 1 7 %/ miであるところから、本発明により製造した焼結高合金鋼は、はるかに優れた特性を有していることが刺る。

尚、本発明により製造した 8KH 5 7 相当の焼結高合金鋼の焼入れのままの組織を第 1 図に、通常の溶解法により得られた 8KH 5 7 相当の高合金鋼の焼入れのままの組織を第 2 図に示す。 (共に倍率 4 0 0 ) 第 1 図では微細な炭化物が

特別昭57-164958 (6)

均一に分散しているに対し、第2図では炭化物の分散が不均一で、しかも炭化物の分散に指向性がある。

### 実施例(2)

SKH 9 相当( 6 % W - 5 % Mo - 4 % Cr - 2 % V - 1 % C - 践部 Fe 、 Mn + Si + P ≤ 1.0 %) の焼結高合金鋼を製造した。

先ず合金粉を造るため、WO。0.711 %, MoO。0.750 %, Cr<sub>2</sub>O。0.591 %, V<sub>2</sub>O。0.360 %, Pe<sub>3</sub>O。11.816 % (不純物として Mn, 8i, Pを含む)を粒径 5 月以下の粉末として配合し、これに C 1.40 %を添加して混合破砕し、粒径を1 月以下として、実施例(1)と同一条件で還元した。得られた粉末は完全に合金化し、残存炭業量は 1.0 %、残存酸業量は 0.7%であつた。

このようにして得られた粉末に、 C 0.5%と パラフイン 4%を添加して破砕を行ない。これ を実施例(1)と同様にして圧粉成型、焼結、等方 圧縮を行なつた。 尚、焼結温度は 1,260℃と した。

より実施例(2)の焼結温度より約 2 0 ℃低い温度 とした。また、得られた焼結高合金鋼の硬度は 6 4 HRC、抗折力は 4 2 5 kg/ml であつた。

このような高V合金は溶解法では造り難いとされているが、本発明によれば容易に製造できる。また、本実施例のように代表的な組成の合金粉を実施例(1)又は(2)に単じて用意しておけば、これを出発点にして簡便に組成の異なる焼結高合金鋼を製造することができる。

### 実施例(4)

1 0 % W - 3.5 % Mo - 4 % Cr - 3.5 % V ~ 5 % TiN - 残部 Fe からなる焼結高合金鋼を製造した。

実施例(1)において還元して得られた合金粉に、補正のための炭素とパラフィンを添加して混合粉砕する際に、平均粒径 1.6 mの TiN 粉末を 5 %添加し、以後は実施例(1)と同様にして成型、焼結、等方圧縮、無処理を行なつた。尚、焼結 温度は実施例(1)より 1.0 で高い温度で行なつた。 このようにして得られた焼結高合金鋼の硬度は このようにして得られた焼結高合金側に、実施例(1)と同様の熱処理を加えて優度と抗折折力は465 を/域であつた。通常の溶解法によった。 通常の高合金側の優度は62 HRC、抗折力は240 を/域であることから、本発明により製造した焼結高合金側は、はるかに優れた特性を有していることが判る。 尚、通常は8KH9の方が8KH57よりも高製性とされるが、実施例(1)の結果とを対比すると逆になる。ここにも本発明の特異性がみとめられる。

### 実施例(3)

6 % W - 5 % Mo - 4 % Cr - 6 % V - 1.9 % C - 残部 Pe の焼結 高合金鋼を製造した。

実施例(2)において還元して得られた合金粉に 炭素とパラフインを添加する際に、更に VC を 4 %添加し、アルコールを密閉したボールミル 中で全体が 1 A以下になるまで粉砕し、以後は 実施例(2)と同様にして成型、焼結、等方圧縮、 熱処理を行なつた。尚、焼結温度は V の増加に

68 HRC、抗折力は411 W/mlであつた。

また、この焼結高合金鋼と従来のアトマイズ 法により得た 8KH 5 7 相当の高合金鋼で同一形 状の工具を造り、 8US 3 0 4 の乾式切削(送り 速度 0.3 m/rev、切込み深さ 1.5 m。切削速度 3 0 m/min、工具形状 -5, 15, 5, 5, 15, 15, 0.8 R)として、摩託による寿命比較を行なつ た。その結果、アトマイズ法によるものは切削 可能時間が 1 4 分であるのに対し、本発明によ る高合金鋼の切削可能時間は 3 0 分以上であつ

溶解法では TiN を分散させることができず、 アトマイズ法では粉径が大きく、 TiN の添加効 果が得られないが、本発明によれば製造が可能 で優れた特性のものが得られる。

このように本発明によれば、合金粉の製造から最終製品まで被相反応を一度も経ずに、終始 固相反応で一貫して造られ、しかも最終製品の 特性ははるかに優れたものが得られる等顕著な 効果を奏するものである。

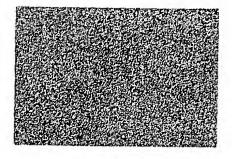
## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による SKH 5 7 相当の焼結高 合金銅の焼入れのままの組織を示す顕微鏡写真。 第2関は通常の溶解法による SKH 5 7 相当の高 合金綱の焼入れのままの組織を示す顕微鏡写真 である。

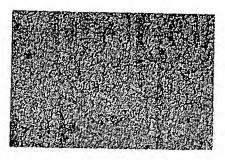
代理人



## at 1 Pa



第 2 国



### 特許庁長官 島

- 56- 36152 昭和56年3月13日提出の特許廳
- 2. 発明の名称 焼結高合金側の製造方法
- 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内 2丁目6番1号

名称 (529) 古河尾気工業株式会社

舟 橋 正 夫 (他2社) 代表者

4. 代 選 人

住所 東京都千代田区神田北乗物町 1 6 書地 英ピル3階

電話 (252) 6619・6610番

氏名 (6348) 弁理士



5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄及び発明の詳 細な説明の機

6. 補正の内容

### 補正の内容

- 1. 特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。
- 2. 発明の詳細な説明において、第6頁第20行。 第7頁第12行,第8頁第11行。第9頁第2 行~第3行, 第16頁第14行, 第19頁第13 行及び第20頁第18行にそれぞれ「1 #以下」 とあるを「10 #以下」と訂正する。
- 3. 同第8頁第1行に「V, Ti,」とあるを「V, Co, Ti, 」と訂正する。
- 4. 周第12頁第2行に「5×10<sup>-1</sup> mHg」とあ るを「0.1 m Hg」と訂正する。
- 5. 同第12頁第13行に「400℃」とあるを 「300℃」と訂正する。
- 6. 同第14頁第3行に「融点」とあるを「固相 線」と打正する。
- 7. 同第14頁第5行に「粒径1」とあるを「粒 径 0.1」と訂正する。
- 8. 同第14頁第7行に「で完全に100%には ならない。」とあるを「止まりである」と訂正 する.

- 9. 同第15頁第4行に「経験的」とあるを「実験的」と訂正する。
- 10. 同第 1 6 頁第 1 2 行~第 1 3 行に「粒径 5 A 以下の粉末として」とあるを削除する。
- 11. 同第17頁第5行~第6行に「幅5m、長さ 10m、厚さ30m」とあるを「厚さ6m、巾 10m、長さ30m」と訂正する。
- 12. 同第17頁第8行に「400℃」とあるを、 「300℃」と訂正する。
- 13. 同第 1 8 頁第 5 行に「2 0 m」とあるを「2 5 m」と訂正する。
- 14. 同第19頁第11行に「粒径5 A以下の粉末 として」とあるを削除する。
- 同第21頁第12行に「5% TiN-機部Fe」とあるを「5% TiN-1.25 C-機部Fe」と訂正する。

(4) 共選元と合金化を行なわせた合金粉に炭素 粉末、金属粉末又は/及び炭化物粉末を加え て組成を腐姜すると共に窒化物粉末を添加し、 これを<u>混合粉砕する</u>特許請求の範囲第3項配 載の焼結高合金鋼の製造方法。」

### 特許請求の範囲

- (2) 共還元と合金化を行なわせた合金粉に、炭素粉末、金属粉末又は/及び炭化物粉末を加え、これを混合粉砕して合金粉の組成を創整する特許排水の範囲第1項配載の焼結高合金鋼の製造方法。
- (3) マルテンサイト性鉄合金基質中に散細な炭化物と窒化物を均一に分散させた組成を有す

PTO 06-5118

MANUFACTURING METHOD FOR SINTERED HIGH-ALLOY STEEL [Shoketsu kogokin hagane no seizo hoho]

Toyoaki Ishibachi, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE Washington, D.C. June 2006

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(19):	JP
DOCUMENT NUMBER	(11):	57-164958
DOCUMENT KIND	(12): (13):	A ·
PUBLICATION DATE	(43):	19821009
PUBLICATION DATE	(45):	
APPLICATION NUMBER	(21):	56-36132
APPLICATION DATE	(22):	19810313
ADDITION TO	(61):	
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):	C22C 33/02
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):	
PRIORITY COUNTRY	(33):	
PRIORITY DATE	(32):	
PRIORITY NUMBER	(31):	,
INVENTORS	(72):	ISHIBACHI, TOYOAKI; TAKUMA, TAKASHI; FUKUYA, YASUNORI; MAEDA, MASAYUKI
APPLICANTS	(71): .	THE FURUKAWA ELECTRIC CO LTD, KANTO DENKA KOGYO CO LTD, FUJI DIE CO LTD
TITLE	(54):	MANUFACTURING METHOD FOR SINTERED HIGH-ALLOY STEEL
FOREIGN TITLE	[54A]:	SHOKETSU KOGOKIN HAGANE NO SEIZO HOHO
		•

- 1. Title of the Invention
  - MANUFACTURING METHOD FOR SINTERED HIGH-ALLOY STEEL
- 2. Claims (Amended on March 30, 1981)
- (1) A method for manufacturing a sintered high-alloy steel having a structure in which a fine carbide is uniformly dispersed in a martensitic iron alloy matrix, wherein an alloy composition is compounded using a metal oxide powder and carbon powder, wherein an amount of carbon for reducing the metal oxide as CO is added in powder form, mixed in and pulverized, wherein heat is applied in a hydrogen flow to co-reduce the oxide with the hydrogen and carbon while being alloyed to obtain an alloy powder, wherein the composition and granularity of the alloy powder are adjusted, wherein the alloy powder is compacted and vacuum-sintered, and wherein the sintered compact is isotropically compressed in an inert gas atmosphere and then heat treated to render the matrix martensitic.
- (2) The manufacturing method for a sintered high-alloy steel described in Claim 1, wherein a carbon powder, metal powder and/or carbide powder are added to the co-reduced and alloyed alloy powder, wherein this is mixed together and pulverized, and wherein the composition of the alloy powder is adjusted.
- (3) A method for manufacturing a sintered high-alloy steel having a structure in which a fine carbide and nitride are uniformly dispersed in a martensitic iron alloy matrix, wherein an alloy

Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

composition excluding the nitride is compounded using a metal oxide powder and carbon powder, wherein an amount of carbon for reducing the metal oxide as CO is added in powder form, mixed in and pulverized, wherein heat is applied in a hydrogen flow to co-reduce the oxide with the hydrogen and carbon while being alloyed to obtain an alloy powder, wherein the granularity of the alloy powder is adjusted, wherein the nitride powder is added and the granularity is adjusted, wherein the alloy powder is compacted and vacuum-sintered, and wherein the sintered compact is isotropically compressed in an inert gas atmosphere and then heat treated to render the matrix martensitic.

- (4) The manufacturing method for a sintered high-alloy steel described in Claim 3, wherein a carbon powder, metal powder and/or carbide powder are added to the co-reduced and alloyed alloy powder and the composition is adjusted, wherein the nitride powder is added, and wherein this is mixed together and pulverized.
- 3. Detailed Description of the Invention (Amended on March 30, 1981)

The present invention relates to a method for manufacturing a sintered high-alloy steel having a structure in which a fine carbide or carbide and nitride are uniformly dispersed as the dispersed materials in a martensitic iron alloy matrix.

General tool steel and high speed steel are cast using the melting method, but the melting causes the carbide to have a feathery structure which weakens the steel. Therefore, heat processing is added to break down this structure. Unfortunately, this method causes

/332

the dispersion of the carbide to be oriented and significant fatigue and consequent material loss occur in the mechanical processing to shape the steel as desired. If the steel could be finished to the desired shape using powder metallurgical manufacturing, the heat processing to break down the structure and the other problems would be solved. However, power metallurgical manufacturing has many problems and cannot be said to be ready to meet the demands of industry. The main reason is that it is difficult to obtain a sinterable powder for high-speed steel. Sintered high-speed steel has appeared recently on the market. Here, a powder (atomized powder) obtained by spraying a molten alloy with a specific composition in water or an inert atmosphere is vacuum packed in a metal container and then isotropically compressed with hydrostatic pressure at high temperature. A characteristic of powder metallurgy is that the product is cast in its final shape all at once, but this method is different. The atomized powder has a maximum target granularity of 1 mm and is both hard and tough, it is difficult to crush and does not have sintering properties.

Because creating a high-alloy steel using powder metallurgy is premised on the utilizability of an alloy powder, many attempts have been made to manufacture an alloy powder. In addition to creating a powder from liquid phase as in the case of atomized powder, an alloy powder has been created using a solid phase reaction.

In one method, a mixture of various element powders (pure metal and carbon) and/or carbide powders is heated and dispersed in solid

phase to alloy the mixture. However, the temperatures for solid phase dispersion are different for the various elements. If the temperature is too high, some of the elements are mixed in liquid phase but only those in the solid phase reaction are alloyed. If a liquid phase occurs during the reaction, carbides with a feathery structure are created. These are difficult to crush into powder and have very poor sintering properties. In the other method, the mixture is divided into a group with a high solid phase reaction temperature and a group that does not have a high solid phase reaction temperature. case of the former, a complex carbide is formed at a high temperature such as 1300°C. This is mixed with the other group and a solid phase reaction is conducted at a low temperature such as 1220°C to perform the final alloying. In the complex carbide formation reaction, the powder tends to experience secondary growth (agglutination). Once this growth occurs, crushing becomes difficult. Alumina powder can be mixed in to prevent secondary growth, but the alumina has to be removed after the reaction. This makes it unsuitable for mass production. Because a fine metal powder is used in this method, there is a fire hazard. The sintering reaction can be performed on the compact while an alloying reaction occurs between the complex carbide and the residual group. Because the sintering temperature is lower than the alloying temperature, the alloying that occurs at the sintering temperature is inadequate. But bringing the temperature up to the alloying temperature makes the granularity of the matrix

coarser. These reactions can be performed separately, but this extends the run time of the process.

As a result of extensive research to overcome the difficulties associated with the prior art method, the present inventors were able to develop a manufacturing method for a high-alloy steel in which an alloy powder suitable for powder metallurgy can be successfully created and in which the compacting, sintering and isotropic compression can be integrated.

The present invention is a method for manufacturing a sintered high-alloy steel having a structure in which a fine carbide is uniformly dispersed in a martensitic iron alloy matrix, wherein an alloy composition is compounded using a metal oxide powder and carbon powder, wherein approximately 1/2 the amount of carbon for reducing the metal oxide as CO is added in powder form, mixed in and pulverized to an average particle diameter of 10  $\mu$  or less, wherein heat is applied in a hydrogen flow to co-reduce the oxide with the /333 hydrogen and carbon while being alloyed to obtain an alloy powder, wherein the composition and granularity of the alloy powder are adjusted, wherein the alloy powder is compacted and vacuum-sintered, and wherein the sintered compact is isotropically compressed in an inert gas atmosphere and then heat treated to render the matrix martensitic.

The present invention is also a method for manufacturing a sintered high-alloy steel having a structure in which a fine carbide and nitride are uniformly dispersed in a martensitic iron alloy

matrix, wherein an alloy composition excluding the nitride is compounded using a metal oxide powder and carbon powder, wherein approximately 1/2 the amount of carbon for reducing the metal oxide as CO is added in powder form, mixed in and pulverized to an average particle diameter of 10  $\mu$  or less, wherein heat is applied in a hydrogen flow to co-reduce the oxide with the hydrogen and carbon while being alloyed to obtain an alloy powder, wherein the granularity of the alloy powder is adjusted, wherein the nitride powder is added and the granularity is adjusted, wherein the alloy powder is compacted and vacuum-sintered, and wherein the sintered compact is isotropically compressed in an inert gas atmosphere and then heat treated to render the matrix martensitic.

The alloy manufactured in the present invention contains 5-60% (wt%, same below) of two or more of the following W, Mo, Cr, V, Co, Ti, Nb, Ta, 0.5-5% C, and 2% or less N with the remainder being Fe and the inevitable impurities. Sintered high-alloy steels in which a metal carbide or metal carbide and nitride are finely and uniformly dispersed in a martensitic iron alloy matrix include SKD and SKH materials under the JIS classification system but the present invention is not limited to these. The following is a detailed explanation of the present invention.

The alloy powder forming the base of the present invention is obtained by mixing a specific amount of carbon powder into an oxide powder corresponding to the metal component of the alloy excluding the nitride, pulverizing the mixture to an average particle diameter

of 10  $\mu$  or less, holding the temperature at 1000  $\pm$  100°C in a sufficient hydrogen flow, co-reducing (simultaneously reducing) the oxide powder with the hydrogen and carbon, and conducting an alloy reaction through solid phase dispersion.

The powder at the departure point advantageously uses an oxide for the metal component excluding the metal nitride as an alloy component. This makes it easy to crush in the pulverizing process, does not experience continued oxidation during the pulverizing process, and makes it subsequently easier to control the amount of carbon. Also, a predetermined amount of carbon or graphite powder is added to the oxide, the resulting mixture is mixed and pulverized to an average particle diameter of 10  $\mu$  or less, and co-reduction is performed in a hydrogen flow by the hydrogen and carbon. This advantageously lowers the reduction and alloying temperatures, and does not cause strong secondary growth in the resulting alloy powder. The reduction can be performed by either hydrogen or carbon, but reduction using only one of these raises the reduction and alloying temperatures, and causes secondary growth in the resulting alloy. powder, making it difficult to crush. Therefore, some of the oxide is replaced by metal powder or carbide powder to the extent that the aforementioned advantages are not compromised.

The alloy powder obtained in this manner has a structure in which a fine carbide is dispersed in the alloy matrix. Significantly, a subsequent process is not required for crushing the carbon.

The desired amount of carbon is approximately 1/2 the theoretical value required by oxide reduction as CO added to the sum of the final amount of carbon for solid solution in the alloy matrix plus the amount of carbon for carbide formation (the active amount of carbon). Approximately half the theoretical value required for reduction is added because the rest of the reduction is performed by hydrogen. This is adjusted somewhat depending on the hydrogen feed method and heating method used. Caution must be exercised so that the hydrogen to added carbon reduction ratio is 1:1. This provides complete oxidation without secondary growth in the alloy powder. Even though a ratio of 1:1 is preferred, there is a certain degree of tolerance in either direction. In other words, the co-reduction requires an approximate ratio of 1:1.

More specifically, the required amount of carbon determined in this manner varies within a narrow range due to uncontrollable factors. If too little carbon is accidentally added, some of the active carbon in the alloy component is consumed. Normally, reduction ends before the carbon is exhausted. If the reduction process does not end, the hydrogen feed conditions and heating conditions have to be altered. If an excessive amount of carbon is added, more oxide has to be added and more heating has to be performed in a hydrogen flow to eliminate the excess carbon. This is a waste from a manufacturing standpoint, and the final properties of the sintered compact are compromised. Therefore, the amount of carbon used in the reduction process should not lead to either a significant deficiency

/334

9

or unconsumed excess. The reduction is sufficient if the residual amount of oxygen is 1% or less. The residual amount of active carbon and the residual amount of oxygen are measured at the end of the reduction process, and any carbon deficiency is corrected.

The alloy powder obtained in this manner can be simply compacted with a bonding agent, but it is pulverized to the original particle diameter to eliminate any light secondary growth. Because of the adjustment to the amount of carbon, it has to be pulverized to complete the mixing process. In the mixing and pulverizing process, carbides that are not co-reduced or carbides that are not co-reduced and/or nitrides can be added to change the alloy composition. This mixing and pulverization differs from the initial mixing and pulverization of the oxide and carbon in that care is exercised to prevent oxidation and not alter the final amount of carbon.

After this adjustment, a required bonding agent is added to the alloy powder and the alloy powder is compacted. In order to prevent oxidation and any change in the amount of carbon, sintering is performed in a vacuum at pressure under 0.1 mmHg. Oxidation can be prevented in a non-oxidizing atmosphere such as in argon, but the gas cannot be sufficiently removed from the compact. This undermines final product quality. The amount of carbon is also changed in hydrogen. Because the compact normally contains 5% or less binder, care must be exercised so that the binder does not adversely affect the amount of solid solution carbon in the final product. Paraffin is one binder and is preferred from the standpoint of providing strength

to the compact. However, sintering performed without sufficiently removing the paraffin is likely to cause carburizing. Because removal of the paraffin from the compact requires temperatures around 300°C, sufficient gas has to be supplied in an inactive gas or reducing atmosphere to prevent paraffin gas from remaining in the compact. Preferably, removal of the paraffin is performed in a vacuum. The paraffin removal process is not an impediment even when separated from the sintering process. It can be performed before the sintering process. A binder such as naphthalin does not provide strength to the compact, but it easily sublimates and does not cause any harm in a gas discharge system. It also does not require a special binder removal process. As a result, it has advantages in situations where the compact does not require additional strength. Naphthalin and paraffin represent the extremes and many other binders are available. Their use depends on the binder removal process as mentioned above. The binder should be removed before sintering in order to prevent carburizing. If the heating rate in the paraffin removal process is 8°C per minute or less, cracking of the compact can be prevented.

In the sintering process, the carbon monoxide caused by reduction of the residual carbon is removed at a temperature of 900-1110°C under rising temperature conditions. This slows the rise in the heating rate and requires holding the temperature constant for a time if necessary. The sintering is performed after the complete removal of the gas has been verified. The sintering temperature depends on the alloy composition and the amount of solid solution

carbon, but a higher temperature reduces the sintering time.

Unfortunately, this causes austenite and carbide granularity growth.

Therefore, the sintering temperature should be as low as possible while also allowing for an acceptable sintering time. The sintering temperature should be higher than the co-reduction temperature and is generally 30 to 70°C below the solid phase line.

The sintered compact obtained in this manner has a beautiful structure in which a fine carbide (particle diameter  $0.1\text{--}2~\mu$ ) is dispersed uniformly throughout the austenite matrix. The density is 95-97%. If the sintering temperature is high, the density approaches 100%, but the austenite and/or carbide granularity become coarser. This causes a deterioration in mechanical properties and quenching properties. Methods of increasing the density of the sintered compact include heat forging and rolling, but these methods change the final shape of the sintered compact. This goes against the concept of powder metallurgy, which is to maintain the same shape from start to finish and to eliminate the necessity for any finishing process after sintering. These means are also inappropriate if the sintered compact has a complex shape.

In the present invention, isotropic compression is performed on the sintered compact under high-pressure/high-temperature conditions in an inactive gas atmosphere such as one of argon. An isotropically compressed sintered compact approaches a density of 100%. In order to make higher densities possible, air pockets have to be removed from the sintered compact during the sintering process.

/335

Experimentally, these are closed if the density is 95% or greater. Therefore, the sintering conditions should be selected to satisfy this condition. The compressing temperature in isotropic compressing has to below the sintering temperature. The compacting temperature and compacting pressure complement each other, so one can be increased if the other one is lowered. For example, the temperature can be 1100°C and the pressure 100 atm. The effect of isotropic compressing is to increase mechanical properties and resistance without adversely affecting the original shape of the compact.

Because the sintered high-alloy steel obtained in this manner has a structure in which a carbide or carbide and nitride are dispersed uniformly in an austenite matrix, quenching is used to change the austenite matrix to martensite, and tempering is used to eliminate the residual austenite and stabilize the martensite. This greatly improves mechanical properties. The heat processing conditions depend on the alloy composition but should accord with normal practice.

The following is an explanation of the present invention with reference to working examples.

## Working Example (1)

An SKH57 sintered high-alloy steel was manufactured (10% W, 3.5% Mo, 4% Cr, 3.5% V, 10% Ce, 1.25% C, remainder Fe, Mn + Si + P  $\leq$  0.7%).

In order to first create an alloy powder, WO $_3$  1.261 kg, MoO $_3$  0.525 kg, Cr $_2$ O $_3$  0.585 kg, V $_2$ O $_3$  0.515 kg, CoO 1.271 kg and Fe $_2$ O $_2$ 

(containing Mn, Si and P impurities) 9.687 kg was compounded as a powder. C 1.6 kg was added to this and the mixture was mixed together and pulverized to reduce the particle diameter to 1  $\mu$  or less. Pellets were formed without a binder, which were heated to a temperature of 1000°C at a rate of 5°C per minute in a sufficient hydrogen flow (0.5 L per minute). This was maintained for three hours for reduction. The powder obtained in the manner was verified as alloyed using X-ray and EPMA analysis. The amount of residual carbon was 1.3%, and the amount of residual oxygen was 0.8%. The capacity of the cubical furnace was 42 L.

C 0.6% and paraffin 4% were added to the powder, and light ball mill grinding was performed in alcohol. Once the powder had been dried, it was compacted in a mold (pressure 1 t/cm²) to create a 6 mm x 10 mm x 30 mm (W x L x D). The paraffin was removed in a vacuum and sintering was performed. The paraffin was removed under rising temperature conditions around 300°C and the degree of vacuum was reduced. After recovery, the degree of vacuum was again reduced between 900 and 1100°C. The decline in the degree of vacuum was initiated so that the carbon could reduce the residual oxygen in the compact. After the gas has been removed in 20 minutes, the temperature was raised to 1240°C and held there for one hour to perform the sintering. The resulting test compact contained 1.26% carbon (analytical value) and had a specific gravity of 7.91 g/cm² (relative dissolving material ratio 96.0%).

Next, the sintered compact was isotropically compressed for 40 minutes in high-temperature/high-pressure argon at 1150°C and 1150 atm. As a result, a sintered high-alloy steel was obtained with a specific gravity of 8.24 and absolutely no air pockets in the sintered compact. When heat treatment (1200°C x 2 minutes, air cooled quenching, 560°C x 60 minutes x 3 times, air cooled tempering) had been performed and the hardness and resistance were measured, the hardness was 67 HRC and the resistance was 496 kg/cm² (resistance test product dimensions D 4 mm x W 8 mm x L 25 mm). When the same heat treatment was performed on a test product that did not undergo isotropic compressing, the hardness was the same (67 HRC) but the resistance was only 271 kg/cm². Therefore, the isotropic compressing process is considered very important.

The standard values for SKH57 obtained using the normal melting method are a hardness of 65 HRC and a resistance of 217 kg/cm<sup>2</sup>. Therefore, the sintered high-alloy steel of the present invention clearly has superior properties.

The structure of the SKH57 sintered high-alloy steel in the present invention after quenching is shown in FIG 1, and the structure of the SKH57 sintered high-alloy steel using the normal melting method after quenching is shown in FIG 2 (magnification factor 400x). In FIG 1, the fine carbide is uniformly distributed. In FIG 2, the fine carbide is also uniformly distributed but the /336 carbide distribution is directional.

## Working Example (2)

An SKH9 sintered high-alloy steel was manufactured (6% W, 5% Mo, 4% Cr, 2% V, 1% C, remainder Fe, Mn + Si + P  $\leq$  1.0%).

In order to first create an alloy powder, WO<sub>3</sub> 0.711 kg, MoO<sub>3</sub> 0.750 kg,  $Cr_2O_3$  0.591 kg,  $V_2O_3$  0.360 kg, and  $Fe_2O_2$  (containing Mn, Si and P impurities) 11.816 kg was compounded as a powder. C 1.40 kg was added to this and the mixture was mixed together and pulverized to reduce the particle diameter to 1  $\mu$  or less. The reduction was then performed using the same method as the first working example. The resulting powder was completely alloyed. The amount of residual carbon was 1.0%, and the amount of residual oxygen was 0.7%.

C 0.5% and paraffin 4% were added to the resulting powder, and the mixture was pulverized. The compacting, sintering and isotropic compressing were performed in the same manner as the first working example. The sintering temperature was 1260°C.

Heat treatment was performed on the resulting sintered highalloy steel in the same manner as the first working example, and the hardness and resistance were measured. As a result, the hardness was 62 HRC and the resistance was 465 kg/cm². Because the hardness and resistance of SKH9 high-alloy steel obtained using the normal melting method are 62 HRC and 240 kg/cm², respectively, the sintered high-alloy steel manufactured using the method of the present invention clearly has superior properties. SKH9 is usually tougher than SKH57, but the opposite was the case with respect to the results in the

first working example. The present invention is clearly peculiar in this regard.

### Working Example (3)

A sintered high-alloy steel was manufactured consisting of 6% W, 5% Mo, 4% Cr, 6% V, 1.9% C, and the remainder Fe.

When the carbon and paraffin were added to alloy powder reduced in the same manner as the second working example, 4% VC was also added. The mixture was then pulverized to an average particle diameter of 1  $\mu$  or less using a ball mill sealed in alcohol. The compacting, sintering and isotropic compressing were performed in the same manner as the second working example. The sintering temperature was 20°C lower than the second working example because of the added V. The hardness and resistance of the resulting sintered high-alloy steel were 64 HRC and 425 kg/cm², respectively.

A high V alloy is difficult to create using the normal melting method. It can be manufactured more easily using the present invention. If this composition is prepared using the methods in the first and second working example, sintered high-alloy steels with different compositions can be manufacturing from this departure point.

## Working Example (4)

A sintered high-alloy steel was manufactured consisting of 10% W, 3.5% Mo, 4% Cr, 3.5% V, 5% TiN, 1.25% C, and the remainder Fe.

When supplemental carbon and paraffin were added to alloy powder reduced in the same manner as the first working example, 5% TiN with

an average particle diameter of 1.6  $\mu$  was also added. The compacting, sintering and isotropic compressing were performed in the same manner as the first working example. The sintering temperature was 10°C higher than the first working example. The hardness and resistance of the resulting sintered high-alloy steel were 68 HRC and 411 kg/cm², respectively.

Tools with the same shape were manufactured using this sintered high-alloy steel and SKH57 high-alloy steel made using the atomization method. Abrasion was created through dry shaving using SUS304 (feed rate 0.3 mm/rev, shaving depth 1.5 mm, shaving rate 30 m/min, tool shape -5, 15, 5, 5, 15, 15, 0.8 R) to test their relative durability. While it took 14 minutes to shave the steel obtained using the atomization method, it took 30 minutes in the case of the sintered high-alloy steel of the present invention.

TiN cannot be dispersed using the melting method, the powder diameter is large in the atomization method, and added TiN has no effect. Clearly, the manufacturing method of the present invention has superior properties.

In the present invention, there is no liquid phase reaction from the creation of the alloy powder to the completion of the finished product. It is solid phase reactions all the way through to the end. Because the properties of the finished product are superior, this is a significant effect.

# 4. Brief Explanation of the Drawings

/337

FIG 1 is a microscopic photograph of the structure of SHK 57 sintered high-alloy steel of the present invention immediately after quenching. FIG 2 is a microscopic photograph of the structure of SHK 57 sintered high-alloy steel manufactured using the normal melting method immediately after quenching.

FIG 1

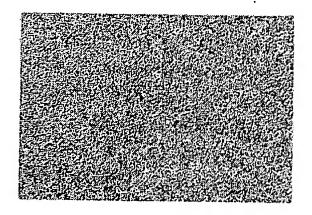


FIG 2

